



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Numéro de publication: **0 391 815 B1**

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

- (45) Date de publication de fascicule du brevet: 25.01.95 (51) Int. Cl.⁶: **C22C 21/10, C22F 1/053, C22C 1/04, C22C 32/00**
- (21) Numéro de dépôt: **90420166.2**
- (22) Date de dépôt: **03.04.90**

(54) **Alliage à base d'A1 à haut module et à résistance mécanique élevée et procédé d'obtention.**

- (30) Priorité: **05.04.89 FR 8904700**
- (43) Date de publication de la demande:
10.10.90 Bulletin 90/41
- (45) Mention de la délivrance du brevet:
25.01.95 Bulletin 95/04
- (84) Etats contractants désignés:
AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE
- (56) Documents cités:
EP-A- 0 081 441 EP-A- 0 105 595
EP-A- 0 198 606 EP-A- 0 375 571
FR-A- 1 322 510 US-A- 3 563 814
US-A- 3 791 876

POWDER METALLURGY, vol. 28, no. 2, 1985,
pages 72-78, Londres, GB; A.R.E.SINGER et
al.: "Metal matrix composites produced by
spray codeposition"

W. HUFNAGEL: "Aluminium-Taschenbuch",
édition 14, 1983, pages 1011-1018, Aluminium-
Verlag, Düsseldorf, DE

- (73) Titulaire: **PECHINEY RECHERCHE (Groupe-
ment d'Intérêt Economique régl par l'Ordon-
nance du 23 Septembre 1967)**
10, place des Vosges
F-92400 Courbevoie (FR)
- (72) Inventeur: **Faure, Jean-François**
21, rue Général Rambaud
F-38500 Voiron (FR)
- (74) Mandataire: **Mougeot, Jean-Claude et al**
PECHINEY
28, rue de Bonnel
F-69433 Lyon Cedex 03 (FR)

EP 0 391 815 B1

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen, toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition (art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

L'invention concerne des alliages à base d'Al de la série 7000, suivant la nomenclature d'Aluminium Association (AA), possédant un module d'Young élevé et des caractéristiques mécaniques de résistance et de ténacité élevées ainsi que leur procédé d'obtention.

Les alliages d'Aluminium de la série 7000 parmi les plus résistants possèdent généralement un module d'Young E de l'ordre de 70 GPa mais ne dépassant pas 72-73 GPa.

Cependant, en vue d'alléger les structures, en particulier dans les domaines aéronautiques et spatiaux, la nécessité d'alliages légers à module d'Young plus élevé ($E \geq 74$ GPa) et résistance élevée ($R_{0,2} \geq 530$ MPa dans le sens long) se fait sentir, ces caractéristiques devant être atteintes sans préjudice notable sur d'autres propriétés d'emploi telles que la ténacité (KIC, sens long ≥ 20 MPa \sqrt{m}) ou la résistance à la corrosion sous tension (seuil de non rupture à 30 jours ≥ 250 MPa dans le sens travers court et dans le milieu d'essai considéré).

Certes on connaît des alliages à base d'Al contenant du Li dont le module élastique et les caractéristiques mécaniques sont élevées. Cependant ceux-ci posent des problèmes d'élaboration complexes, étant donné la réactivité du Li et ceci impose donc des installations d'élaboration et de coulée spéciales et coûteuses. Les alliages selon l'invention peuvent être élaborés à l'aide des installations classiques, connues dans la métallurgie des alliages d'Al courants. De plus les caractéristiques mécaniques de résistance des Al-Li sont généralement inférieures à celles des alliages 7000.

Des alliages type 7000 beaucoup plus chargés en éléments d'alliages et obtenus par métallurgie des poudres possèdent de hautes caractéristiques mécaniques, une bonne résistance à la corrosion sous tension mais un module inférieur à 74 GPa.

On connaît également par US-A-3563814 un alliage de composition chimique suivante (en poids %) :

Zn : 6,8; Mg : 2,8; Cu : 2,1; Mn : 1,0; Cr : 0,5 et Zr : 0,1

obtenu par métallurgie des poudres et filage à chaud.

La demande EP-A-0375571 décrit l'obtention d'alliages de la série 7000, par pulvérisation-dépôt, mais à haute teneur en Zn (Zn > 8,5% en poids).

L'invention concerne donc les alliages de composition pondérale suivante (en %), élaborés par pulvérisation-dépôt :

Zn:	5,5 - 8,45
Mg:	2,0 - 3,5
Cu:	0,5 - 2,5
Zr:	0,1 - 0,5
Cr:	0,3 - 0,8
Mn:	0,3 - 1,1
Fe:	jusqu'à 0,5
Si:	jusqu'à 0,5
autres éléments	chacun $\leq 0,05$ total $\leq 0,15$
Reste Al	

too high Zr, Mn

Une composition préférentielle est la suivante:

Zn:	7,0 - 8,4
Mg:	2,0 - 2,9
Cu:	0,8 - 2,0
Zr:	0,1 - 0,4
Cr:	0,3 - 0,6
Mn:	0,3 - 0,9

le reste étant identique aux compositions ci-dessus.

Un procédé d'obtention consiste :

1- à former par pulvérisation-dépôt un corps massif ayant une composition rentrant dans les limites indiquées ci-dessus.

2- à transformer à chaud ce corps en un produit ouvré entre 300 et 450 °C, et puis éventuellement à froid.

3- à le traiter thermiquement par mise en solution, trempe et revenu, en un état T6 ou, de préférence, T7 suivant la nomenclature de l'AA.

5 Par pulvérisation-dépôt, on entend un procédé dans lequel le métal est fondu, atomisé par un jet de gaz à haute pression sous forme de fines gouttelettes liquides qui sont ensuite dirigées et agglomérées sur un substrat de manière à former un dépôt massif et cohérent, contenant une faible porosité fermée. Ce dépôt peut se présenter sous la forme de billettes, tubes ou plaques dont la géométrie est contrôlée.

10 Une technique de ce type est désignée sous le nom de "Spray Deposition" par les anglo-saxons et est également dénommée "procédé OSPREY". Ce dernier procédé est principalement décrit dans les demandes de brevets (ou brevets) suivants : GB-B-1379261; GB-B-1472939; GB-B-1548616; GB-B-1599392; GB-A-2172827; EP-A-225080; EP-A-225732; WO-A-87-03012.

15 L'étape de transformation à chaud peut être précédée d'un traitement d'homogénéisation du corps massif, en un ou plusieurs paliers, compris entre les températures de 450 et 520 °C, généralement comprise entre 2 et 50 heures.

Le produit ainsi obtenu répond aux caractéristiques visées mentionnées plus haut.

On attribue ces propriétés à une fine dispersion de phases type (Al, Mn, Cr) et Al_3Zr - due à la combinaison de la composition de l'alliage et à son procédé d'obtention; cette structure permet d'atteindre, entre autres une bonne ductilité, ténacité et une limite élastique élevée.

20 La mise en solution est en général effectuée entre 450 et 520 °C et le traitement type T6 entre 90 et 150 °C, pendant une durée suffisante pour obtenir sensiblement le pic de dureté (de 2 à 25 heures).

Le traitement T7 consiste en un traitement type T6 complété par un revenu à plus haute température par exemple entre 150 et 170 °C, pendant 0,5 à 20 heures.

25 L'invention est également applicable aux matériaux composites durcis par particules céramiques dispersées du type oxydes, carbures, nitrures, siliciures, borures, etc- introduits dans l'alliage selon l'invention, qui en constitue la matrice, lors de l'opération 1, par exemple par injection de la poudre dans le flux liquide.

Ces particules ont une taille comprise entre 1 et 50 μm et représentent (par rapport au métal) une fraction volumique comprise entre 3 et 12%.

30 L'invention sera mieux comprise à l'aide des essais suivants: les alliages n° 1 à 4 sont conformes à l'invention, les alliages 5 et 6 sont hors l'invention et l'alliage 7 est un alliage classique (7075) de l'art antérieur pour comparaison; celui-ci a été coulé en semi-continu et transformé à chaud et traité thermiquement comme les autres alliages; la figure 1 représente les caractéristiques mécaniques E et $R_{0,2}$ des alliages essayés, la figure 2 les caractéristiques de ténacité en fonction de $R_{0,2}$ et la figure 3 les caractéristiques de corrosion sous tension en fonction de $R_{0,2}$.

EXEMPLE

Différents alliages repérés 1 à 6 dont les compositions pondérales (en %) sont reportées au Tableau 1 ont été fondus et élaborés par pulvérisation-dépôt (procédé OSPREY) sous forme de billettes

- 40 - température de coulée: 750 °C
- distance atomiseur-dépôt: 600 mm, maintenue sensiblement constante pendant l'essai
- collecteur en acier inoxydable animé d'un mouvement de rotation
- oscillation de l'atomiseur par rapport à l'axe de rotation du collecteur
- débit gaz/débit métal de 2 à 3 m^3/kg .

45 Après écrouissage à \varnothing 140 mm, les billettes sont homogénéisées pendant 8 heures à la température de 460 °C.

Les ébauches sont ensuite filées à chaud à 400 °C dans une presse dont le conteneur à un diamètre de 143 mm sous forme de méplats de section 50 x 22 mm, soit un rapport de filage de 14,6.

Les méplats ainsi obtenus subissent un traitement thermique de type T7 dans les conditions suivantes:

- 50 - mise en solution 2 heures à une température comprise entre 460 et 485 °C
- trempe à l'eau froide
- revenu bipalier: 24 heures à 120 °C + 1 à 20 heures entre 155 et 170 °C

Les propriétés mécaniques obtenues sont reportées au Tableau 2.

55 Les alliages 1 à 4 sont dans le domaine revendiqué et présentent un module ≥ 74 GPa et une limite élastique sens long ≥ 530 MPa tout en ayant une bonne ductilité sens long ($\geq 8\%$) et travers long ($\geq 6\%$), une ténacité sens L-T d'au moins 20 MPa \sqrt{m} et une bonne tenue en corrosion sous tension (mesurée suivant norme ASTM G 38 73).

L'alliage 5 est hors de l'invention du fait de sa teneur en Cr et Mn trop élevée, et bien qu'ayant un haut module et limite élastique, il est très peu ductile et est inutilisable pour la fabrication de pièces.

L'alliage 6 est également hors de l'invention du fait de sa teneur en Cr et Mn trop basse, ne présente pas les avantages des alliages selon l'invention, a un faible module et limite élastique et ne se distingue donc pas des alliages classiques comme le 7075.

On a reporté à titre de comparaison la composition et les propriétés d'un alliage classique 7075 coulé classiquement puis transformé et traité thermiquement suivant la même gamme que les alliages 1 à 6.

On constate que le module et la limite élastique de cet alliage sont nettement plus faibles que pour les alliages de l'invention.

TABLEAU 1

COMPOSITION DES ALLIAGES TESTES									
Alliage	Zn	Mg	Cu	Cr	Mn	Zr	Fe	Si	Reste
1	7,8	2,3	1,4	0,35	0,85	0,16	<0,1	<0,1	Al
2	8,0	2,4	1,35	0,45	0,50	0,17	<0,1	<0,1	Al
3	6,5	2,2	1,5	0,50	0,60	0,20	<0,1	<0,1	Al
4	7,0	2,3	1,4	0,35	0,40	0,18	<0,1	<0,1	Al
5	7,5	2,2	1,35	0,9	1,2	0,25	<0,1	<0,1	Al
6	6,0	2,2	1,5	0,15	0,18	0,12	<0,1	<0,1	Al
7075 classique	5,5	2,3	1,6	0,23	-	-	<0,05	<0,04	Al

TABLEAU 2 - PROPRIETES DES ALLIAGES TESTES (état T7)

Alliage	Traction sens long			Traction sens travers long			Module (GPa)	Ténacité sens L-T (MPa \sqrt{m})	Corrosion sous tension (non rupture à 30 j) (MPa)
	R0,2 (MPa)	Rm (MPa)	A%	R0,2 (MPa)	Rm (MPa)	A%			
1	580	620	9,0	550	590	7,0	76	22,5	310
2	590	630	8,5	560	595	6,5	75,5	21,8	310
3	535	600	12,0	520	570	9,2	76,4	30,8	310
4	575	610	10,0	550	580	8,5	74,5	35,2	280
5	582	612	3,0	540	555	1,5	78,2	12,0	240
6	520	550	13,1	500	525	8,2	72,5	35,9	310
7075 classique	470	536	14,5	428	501	14,2	72,0	45,0	310

*Effort dans le sens long, propagation de la fissure dans le sens travers

**Essais dans le sens travers court selon ASTM G38 73.

Les alliages selon l'invention sont principalement destinés à la fabrication de profilés ou de pièces de structures forgées ou matricées.

Revendications

- 5 1. Alliage à base d'aluminium, élaboré par pulvérisation-dépôt, contenant de 5,5 à 8,45 % (en poids) de Zn, de 2 à 3,5 % de Mg, de 0,5 à 2,5 % Cu, jusqu'à 0,5 % Fe, jusqu'à 0,5 % Si, de 0,1 à 0,5 % de Zr, de 0,3 à 0,6 % de Cr, et de 0,3 à 1,1 % Mn, autres éléments : $\leq 0,05$ % chacun et jusqu'à 0,15 % au total, reste aluminium,
 10 et possédant les propriétés mécaniques suivantes :
 E (module d'Young) ≥ 74 GPa
 $R_{0,2}$ (limite élastique, sens long) ≥ 530 MPa
 K_{IC} (sens long) ≥ 20 MPa \sqrt{m}
 Résistance à la corrosion sous tension (30 jours) dans le sens travers court $\sigma \geq 250$ MPa.
- 15 2. Alliage à base d'aluminium contenant de 7,0 à 8,4 % (en poids) de Zn, de 2 à 2,9 % de Mg, de 0,8 à 2,0 % de Cu, jusqu'à 0,5 % Fe, jusqu'à 0,5 % Si, de 0,1 à 0,4 % Zr, de 0,3 à 0,6 % Cr et de 0,3 à 0,9 % Mn, autres éléments : $\leq 0,05$ % chacun et jusqu'à 0,15 % au total, reste aluminium.
- 20 3. Matériau composite dont la matrice est constituée par l'alliage selon l'une des revendications 1 ou 2 et qui contient une dispersion homogène de particules céramiques dont la taille est comprise entre 1 et 50 μm et de fraction volumique (relative au métal) comprise entre 3 et 12 %.
- 25 4. Procédé d'obtention d'un alliage selon l'une des revendications 1 à 3 comprenant les étapes suivantes :
 a) on forme par pulvérisation-dépôt un corps massif ayant la composition revendiquée ci-dessus,
 b) on transforme ce corps en un produit ouvré, entre 300 et 450 ° C et puis éventuellement à froid,
 c) on traite thermiquement le produit ouvré par une mise en solution, trempe et revenu en un état T6 ou T7.
- 30 5. Procédé selon la revendication 4 où, entre les étapes a et b, le corps est homogénéisé entre 450 et 520 ° C pendant une durée comprise entre 2 et 50 heures.
- 35 6. Procédé selon l'une des revendications 4 à 5 où la mise en solution a lieu entre 440 et 520 ° C.
7. Procédé selon l'une des revendications 4 à 6 où le revenu est effectué entre 90 et 150 ° C pendant 2 à 25 heures.
- 40 8. Procédé selon la revendication 7 où ce revenu est complété par un 2ème revenu à plus haute température entre 150 et 170 ° C pendant une durée comprise entre 0,5 et 20 heures.

Claims

- 45 1. An alloy based on aluminium, obtained by spray deposition, containing 5.5 to 8.45% (by weight) of Zn, 2 to 3.5% of Mg, 0.5 to 2.5% Cu, up to 0.5% of Fe, up to 0.5% of Si, 0.1 to 0.5% of Zr, 0.3 to 0.6% of Cr, and 0.3 to 1.1% of Mn, other elements: $\leq 0.05\%$ each and up to 0.15% in total, remainder aluminium, and having the following mechanical properties:
 E (Young's modulus) ≥ 74 GPa
 $R_{0.2}$ (elastic limit, longitudinal direction) ≥ 530 MPa
 K_{IC} (longitudinal direction) ≥ 20 MPa \sqrt{m}
 50 Resistance to corrosion under tension (30 days) in the short transverse direction $\sigma \geq 250$ MPa.
2. An alloy based on aluminium containing 7.0 to 8.4% (by weight) of Zn, 2 to 2.9% of Mg, 0.8 to 2.0 % of Cu, up to 0.5% of Fe, up to 0.5% of Si, 0.1 to 0.4% of Zr, 0.3 to 0.6% of Cr and 0.3 to 0.9% of Mn, other elements: $\leq 0.05\%$ each and up to 0.15% in total, remainder aluminium.
- 55 3. A composite material, the matrix of which is constituted by the alloy according to one of Claims 1 or 2, and which contains a homogeneous dispersion of ceramic particles from 1 to 50 μm in size and

representing a fraction by volume (relative to the metal) of between 3 and 12%.

4. A process for obtaining an alloy according to one of Claims 1 to 3, comprising the following steps:
 - a) a solid body of the composition claimed hereinabove is formed by spray deposition,
 - b) the body is converted to a worked product between 300 and 450 °C and then possibly converted cold,
 - c) the worked product undergoes heat treatment comprising solution heat treatment quenching and annealing in a T6 or T7 state.
5. A process according to Claim 4, where, between steps a and b, the body is homogenised between 450 and 520 °C for a period of between 2 and 50 hours.
6. A process according to one of Claims 4 to 5, where the solution heat treatment takes place at between 440 and 520 °C.
7. A process according to one of Claims 4 to 6, where the annealing is carried out at between 90 and 150 °C for 2 to 25 hours.
8. A process according to Claim 7, where the annealing is supplemented by a 2nd annealing operation at a higher temperature of between 150 and 170 °C for a period of time of between 0.5 and 20 hours.

Patentansprüche

1. Aluminiumbasislegierung, die durch Zerstäubungs-Abscheidung hergestellt ist, 5,5 bis 8,45 (Gew.-%) Zn, 2 - 3,5 % Mg, 0,5 - 2,5 % Cu, bis zu 0,5 % Fe, bis zu 0,5 % Si, 0,1 - 0,5 % Zr, 0,3 - 0,6 % Cr und 0,3 - 1,1 % Mn sowie andere Elemente: jedes $\leq 0,05$ % und insgesamt bis zu 0,15 %, Rest Aluminium enthält und die folgenden mechanischen Eigenschaften aufweist:
 E (Elastizitätsmodul) ≥ 74 GPa
 R 0,2 (elastische Grenze in Längsrichtung) ≥ 530 MPa
 KIC (in Längsrichtung) ≥ 20 MPa \sqrt{m}
 Beständigkeit gegenüber der Spannungskorrosion (30 Tage) in der kurzen Querrichtung $\sigma \geq 250$ MPa.
2. Aluminiumbasislegierung, die 7,0 - 8,4 (Gew.-%) Zn, 2 - 2,9 % Mg, 0,8 - 2,0 % Cu, bis zu 0,5 % Fe, bis zu 0,5 % Si, 0,1 - 0,4 % Zr, 0,3 - 0,6 % Cr und 0,3 - 0,9 % Mn sowie andere Elemente: jedes $\leq 0,5$ % und insgesamt bis zu 0,15 %, Rest Aluminium enthält.
3. Verbundmaterial, dessen Matrix aus der Legierung nach einem der Ansprüche 1 oder 2 besteht und eine homogene Dispersion keramischer Teilchen enthält, deren Größe im Bereich von 1 - 50 μm liegt und deren Volumenanteil (relativ zum Metall) 3 - 12 % beträgt.
4. Verfahren zur Herstellung einer Legierung nach einem der Ansprüche 1 - 3, das die folgenden Schritte aufweist:
 - a) Man bildet durch Sprühabscheidung einen massiven Körper mit der oben beanspruchten Zusammensetzung,
 - b) man verformt diesen Körper zwischen 300 und 450 °C und danach evtl. kalt zu einem verarbeiteten Erzeugnis,
 - c) man wärmebehandelt das verarbeitete Erzeugnis durch eine Lösungsbehandlung, ein Abschrecken und ein Anlassen zum Zustand T6 oder T7.
5. Verfahren nach dem Anspruch 4, bei dem der Körper zwischen den Schritten a) und b) zwischen 450 und 520 °C während einer Dauer von 2 bis 50 Stunden homogenisiert wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 - 5, bei dem die Lösungsbehandlung zwischen 440 und 520 °C stattfindet.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 - 6, bei dem das Anlassen zwischen 90 und 150 °C während 2 bis 25 Stunden vorgenommen wird.

EP 0 391 815 B1

8. Verfahren nach dem Anspruch 7,
bei dem dieses Anlassen durch ein zweites Anlassen bei höherer Temperatur zwischen 150 und 170
°C während einer Dauer von 0,5 bis 20 Stunden vervollständigt wird.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

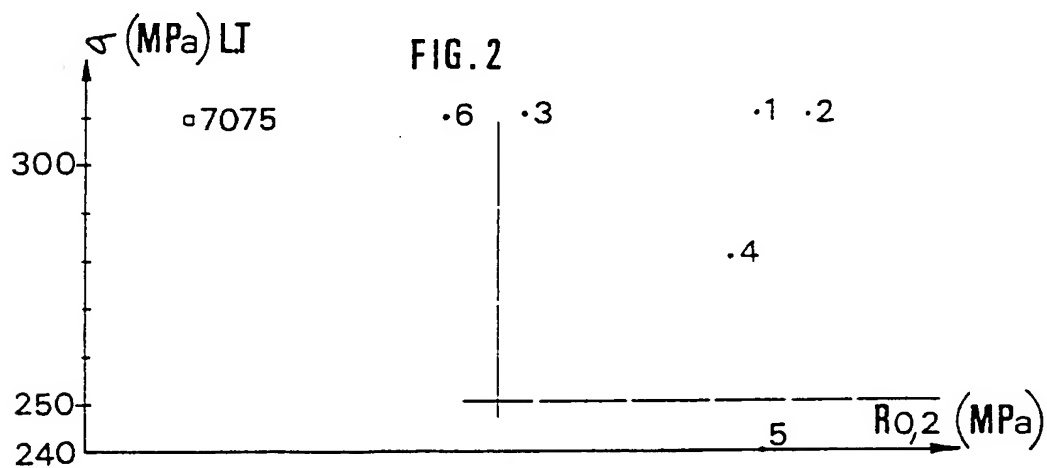
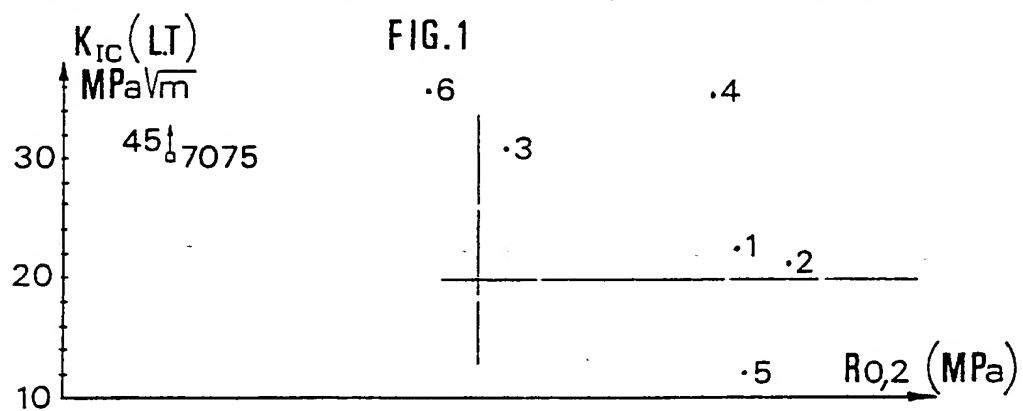
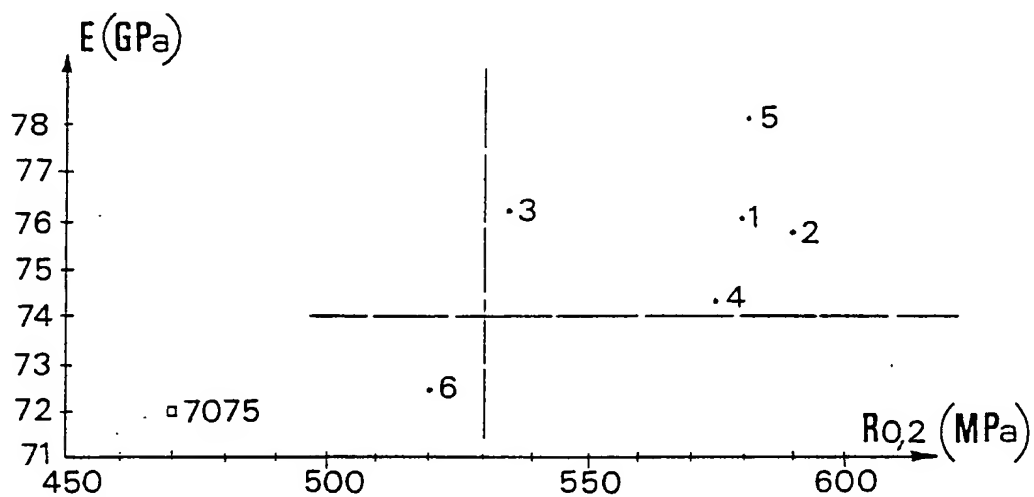


FIG. 3